

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-053422

(43)Date of publication of application : 22.02.2000

(51)Int.Cl.

C01G 35/00  
 C01G 33/00  
 C23C 16/40  
 H01G 4/12  
 // C07F 9/94  
 H01L 21/316  
 H01L 27/10  
 H01L 27/108  
 H01L 21/8242

(21)Application number : 10-223246

(71)Applicant : ASAHI DENKA KOGYO KK

(22)Date of filing : 06.08.1998

(72)Inventor : YAMADA NAOKI  
 MASUKO TETSUSHI  
 ONOZAWA KAZUHISA

## (54) BISMUTH-CONTAINING MULTIPLE METAL OXIDE FILM

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain excellent feeding property to a film forming chamber, to maintain vaporizing rate by evaporation to a const. value and to easily control the feeding of a source material by using an ether group-contg. alkoxide compd. as a bismuth source of the source material to form a bismuth-contg. metal composite oxide film by chemical vapor phase growing method.

**SOLUTION:** In the process of forming a bismuth-contg. metal composite oxide film expressed by  $ABi_2B_2O_9$  (wherein A is Sr or Ba; B is Ta or Nb) by chemical vapor phase growing method, an ether group-contg. alkoxide compd. of bismuth expressed by the formula is used as the bismuth source as one source material. In the formula, R1 is H or a 1-3C alkyl group, R2 is a 1-3C alkyl group, and (n) is 1 to 3. Especially, bismuth tri(1-methoxy-2-methyl-2-propoxide) (having 49° C melting point) is preferable. As for the source material to give A and B in the formula of  $ABi_2B_2O_9$ , metal alkoxide compds., multiple metal alkoxide compds.,  $\beta$ -diketone metal complex compds. or the like are preferably used.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

熱CVD装置の内圧を5 Torrに調整し、熱分解炉にはPt/SiO<sub>2</sub>/Si基板を置き、基板温度を400℃に調整した。ビスマス源として、前記化合物No. 1

20gを原料容器に充填し、この容器を70℃に調整し液体とした。この容器にアルゴンガス導入し、蒸発した化合物No. 1を同伴させ、原料ガスとした。ストロンチウム-タンタル源として、Sr[Ta(OEt)<sub>6</sub>]<sub>2</sub> 20gを原料容器に充填し、150℃に調整した。この容器にアルゴンガス導入し、蒸発したSr[Ta(OEt)<sub>6</sub>]<sub>2</sub>を同伴させ、原料ガスとした。 10

【0031】化合物No. 1の同伴ガス（アルゴン）の流量を60ml/min、ストロンチウム-タンタル源の同伴ガスの流量を50ml/minとして、これら2

種のガスを基板へと導き、熱分解により堆積させた後、酸素とアルゴンの混合ガス雰囲気下、800℃で30分結晶化処理を行った。

【0032】基板を取り出し、生成した薄膜のX線回折分析を行ったところ、SrBi<sub>2</sub>Ta<sub>2</sub>O<sub>9</sub>であることが確認された。

【0033】

【発明の効果】本発明のビスマス含有複合金属酸化膜は、CVD法で成膜するに際し、ビスマス源として、ビスマスのエーテル基含有アルコキシド化合物を用いることにより、該化合物が常温またはわずかな加温により液体であるため、基板への供給量の制御が容易かつ安定供給が可能で、量産性を高めることができるものである。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターコード* (参考)
H 0 1 L 21/316		H 0 1 L 21/316	X
27/10	4 5 1	27/10	4 5 1
27/108			6 5 1
21/8242			

色液体を得た後、減圧蒸留(約0.1 torr、バス温度150℃)し、透明粘稠液体8.25g(収率86.6%)を得た。

【0021】得られた結晶について、ICPによるビスマス含有量、NMRを測定した。それらの結果を以下に示す。

(1) ICP

硝酸に溶解してサンプルを用いてICPを測定したところ、ビスマス含有量43.7%(理論含有量43.9%)であった。

(2) NMR

$^{13}\text{C}$ -NMR(重クロロホルム中:  $\delta$  値)を測定したところ、次のピークを検出した。

- ・23.787 ppm
- ・58.431 ppm
- ・67.029 ppm
- ・82.109 ppm

また、 $^1\text{H}$ -NMR(重クロロホルム中:  $\delta$  値)を測定したところ、次のピークを検出した。

- ・1.1356 ppm, 1.1514 ppm: d, 20 9H
- ・3.0205 ppm: s, 9H
- ・3.1004 ppm, 3.1138 ppm: d, 6H
- ・4.8224 ppm: s, 3H

【0022】本発明のビスマス含有複合金属酸化膜を成膜するための原料である上記一般式(I)で表されるビスマス化合物以外の金属源化合物としては、例えば、 $\text{Ta}(\text{OEt})_5$ 、 $\text{Ta}(\text{O}i\text{-Pr})_5$ 、 $\text{Ta}(\text{O}t\text{-Bu})_5$ 、 $\text{Ta}(\text{O}t\text{-Pen})_5$ 、 $\text{Nb}(\text{OEt})_5$ 、 $\text{Nb}(\text{O}i\text{-Pr})_5$ 、 $\text{Nb}(\text{O}t\text{-Bu})_5$ 、 $\text{Nb}(\text{O}t\text{-Pen})_5$ 、 $\text{Sr}(\text{OEt})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{O}i\text{-Pr})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{O}t\text{-Bu})_2$ 、 $\text{Sr}(\text{O}t\text{-Pen})_2$ 、 $\text{Ba}(\text{OEt})_2$ 、 $\text{Ba}(\text{O}i\text{-Pr})_2$ 、 $\text{Ba}(\text{O}t\text{-Bu})_2$ 、 $\text{Ba}(\text{O}t\text{-Pen})_2$ などの金属アルコキシド化合物、 $\text{Sr}[\text{Ta}(\text{OEt})_6]_2$ 、 $\text{Sr}[\text{Nb}(\text{OEt})_6]_2$ 、 $\text{Ba}[\text{Ta}(\text{OEt})_6]_2$ 、 $\text{Ba}[\text{Nb}(\text{OEt})_6]_2$ などの複合金属アルコキシド化合物、ジピバロイルメタナトバリウム、ジピバロイルメタナトストロンチウム、ピバロイルイソプロピオニルメタナトバリウム、ピバロイルイソプロピオニルメタナトストロンチウム、ジイソプロピオニルメタナトバリウム、ジイソプロピオニルメタナトストロンチウム、1-(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナトバリウム)、1-(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナトストロンチウム)などの $\beta$ -ジケトン金属錯体化合物などが好ましく用いられる。(上記式中、Etはエチル基を示し、 $i\text{-Pr}$ はイソプロピル基を示し、 $t\text{-Bu}$ は第

三ブチル基を示し、 $t\text{-Pen}$ は第三ペンチル基を示す。)

【0023】本発明のビスマス含有複合金属酸化膜[ $\text{ABi}_2\text{B}_2\text{O}_9$ ] (成膜後)中のビスマスと他の金属[A及びB]との組成比は特に制限されず、強誘電性を示すような範囲に適宜設定されるが、好ましくは、 $[\text{Bi}/\text{A}/\text{B}] = 1.8 \sim 2.5 / 1 / 1.8 \sim 2.5$ である。

【0024】本発明のビスマス含有複合金属酸化膜は、不揮発性メモリー、DRAMのキャパシタ材料などの用途に用いられる。

【0025】本発明のビスマス含有複合金属酸化膜を成膜するために用いるCVD法としては、例えば、熱CVD、プラズマCVD、光CVDなどの方法を挙げることができるが、一般にCVD装置に採用されるCVD法であれば特に制限を受けない。

【0026】

【実施例】以下、実施例をもって本発明を更に詳細に説明する。しかしながら、本発明は以下の実施例によって何ら制限を受けるものではない。

【0027】(実施例1)  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  膜の作成

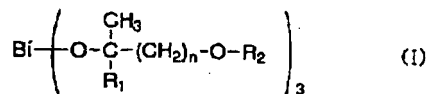
熱CVD装置の内圧を5 Torrに調整し、熱分解炉にはPt/SiO<sub>2</sub>/Si基板を置き、基板温度を400℃に調整した。ビスマス源として、前記化合物No. 1

20gを原料容器に充填し、この容器を70℃に調整し液体とした。この容器にアルゴンガス導入し、蒸発した化合物No. 1を同伴させ、原料ガスとした。ストロンチウム源として、1-(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナトストロンチウム) 20gを原料容器に充填し、200℃に調整した。この容器にアルゴンガス導入し、蒸発した1-(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオナトストロンチウム)を同伴させ、原料ガスとした。タンタル源として、 $\text{Ta}(\text{OEt})_5$  20gを原料容器に充填し、100℃に調整した。この容器にアルゴンガス導入し、蒸発した $\text{Ta}(\text{OEt})_5$ を同伴させ、原料ガスとした。

【0028】化合物No. 1の同伴ガス(アルゴン)の流量を60ml/min、ストロンチウム源の同伴ガスの流量を50ml/min、タンタル源の同伴ガスの流量を40ml/minとして、これら3種のガスを基板へと導き、熱分解により堆積させた後、酸素とアルゴンの混合ガス雰囲気下、800℃で30分結晶化処理を行った。

【0029】基板を取り出し、生成した薄膜のX線回折分析を行ったところ、 $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$ であることが確認された。

【0030】(実施例2)  $\text{SrBi}_2\text{Ta}_2\text{O}_9$  膜の作成



(式中、 $\text{R}_1$ は水素原子または炭素原子数1～3のアルキル基を表し、 $\text{R}_2$ は炭素原子数1～3のアルキル基を表し、 $n$ は1～3の整数を表す。)

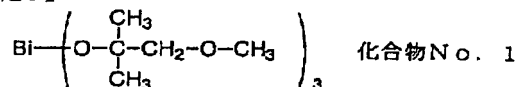
## 【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明のビスマス含有複合金属酸化膜について詳細に説明する。本発明のビスマス含有複合金属酸化膜に係る上記一般式(1)で表されるビスマス化合物は、CVD装置内での取り扱いおよび成膜室への供給速度の制御が容易であり、量産性の高い成膜が可能なCVD原料となりうるものである。

【0011】本発明のビスマス含有複合金属酸化膜の原料の一つとして用いられる上記一般式(1)で表されるビスマス化合物の具体例としては、下記【化3】～【化6】に示す化合物No. 1～4等が挙げられる。ただし、本発明は以下の例示化合物により何ら限定されるものではない。

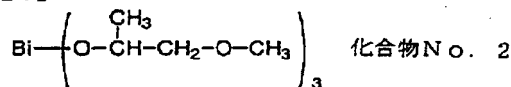
## 【0012】

## 【化3】



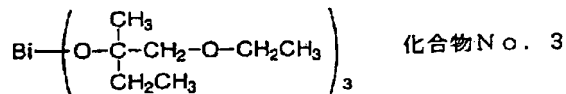
## 【0013】

## 【化4】



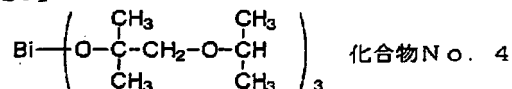
## 【0014】

## 【化5】



## 【0015】

## 【化6】



【0016】上記一般式(1)で表されるビスマス化合物のうち、 $\text{R}_1$ および $\text{R}_2$ がともにメチル基で、 $n$ が1である化合物が好ましい。

【0017】本発明に係る上記一般式(1)で表されるビスマス化合物の製造は、例えば次の合成例のようにして行うことができる。

## 【0018】合成例1(化合物No. 1の合成例)

1Lの遮光丸底フラスコに、1-メトキシ-2-メチル-2-プロパノール30.0g、ナトリウム5.52gおよび乾燥THF100mlを仕込んだ後、60℃で5

時間攪拌し、ナトリウムが消失したことを確認した。次に、フラスコ内を氷温まで冷却し、乾燥THF350mlおよび塩化ビスマス25.24gを加えた。再び加熱してTHFの還流下で30時間攪拌した。減圧してTHFを留去した後、ヘキサン800mlを加え、加温して残留物を溶解した。濾過して不溶物を除き、濾液を脱溶媒して、粗結晶32.6g(収率78.6%)を得た。この粗結晶を減圧蒸留(0.08torr、バス温度135～144℃)し、白色固体24.0g(収率57.9%)を得た。

【0019】得られた結晶について、ICPによるビスマス含有量、NMR、融点および蒸気圧を測定した。それらの結果を以下に示す。

## (1) ICP

硝酸に溶解してサンプルを用いてICPを測定したところ、ビスマス含有量40.3%(理論含有量40.3%)であった。

## (2) NMR

$^{13}\text{C}$ -NMR(重クロロホルム中： $\delta$ 値)を測定したところ、次のピークを検出した。

- ・30.319 ppm
- ・58.431 ppm
- ・72.204 ppm
- ・83.820 ppm

また、 $^1\text{H}$ -NMR(重クロロホルム中： $\delta$ 値)を測定したところ、次のピークを検出した。

- ・1.1173 ppm: s, 18H
- ・3.1724 ppm: s, 6H
- ・3.2780 ppm: s, 9H

## (3) 融点および蒸気圧

微量融点測定装置を用いて融点を測定したところ、49℃であった。また蒸気圧を測定したところ以下の結果を得た。

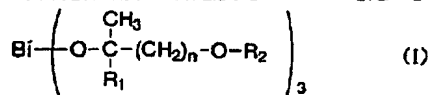
- 0.1 Torr / 99℃
- 0.2 Torr / 107℃
- 0.3 Torr / 112℃
- 0.4 Torr / 115℃

## 【0020】合成例2(化合物No. 2の合成例)

200mlの遮光丸底フラスコに、塩化ビスマス6.31gに乾燥ベンゼン50mlを加えて攪拌しながら、1-メトキシ-2-プロパノール40mlにナトリウム1.38gを溶解してできる溶液を室温で滴下した。次に、60℃で30時間攪拌し、乾燥ベンゼン40mlを追加して60℃で濾過を行った。濾液を脱溶媒して淡褐

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 化学気相成長法により、 $ABi_2B_2O_9$ （式中、AはSrまたはBaを表し、BはTaまたはNbを表す）で表されるビスマス含有金属複合酸化膜を\*



（式中、 $R_1$ は水素原子または炭素原子数1～3のアルキル基を表し、 $R_2$ は炭素原子数1～3のアルキル基を表し、 $n$ は1～3の整数を表す。）

【請求項2】 上記一般式（I）において、 $R_1$  および  $R_2$  がともにメチル基で、 $n$ が1である請求項1記載のビスマス含有複合金属酸化膜。

【請求項3】 上記式 $ABi_2B_2O_9$ 中のAおよびBを与える原料が、金属アルコキシド化合物、複合金属アルコキシド化合物またはβ-ジケトン金属錯体化合物である請求項1または2記載のビスマス含有複合金属酸化膜。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、化学気相成長法（CVD法）を利用して形成する、ビスマス含有複合金属酸化膜のビスマス源となるビスマス化合物と他の金属化合物とからつくられるビスマス含有複合金属酸化膜に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】不揮発性メモリ、DRAMのキャパシタ材料などへの応用として、ビスマス含有金属複合酸化膜の開発が盛んに行われ、特にCVD法による膜形成に適したビスマス源となる化合物の開発が期待されている。

【0003】近年、酸化物系のセラミックスあるいは層状セラミックスなどの製法としてCVD法を用いることが行われるようになっており、例えば、 $SrBi_2Ta_2O_9$ の金属複合酸化膜を強誘電体膜として不揮発メモリに用いた場合、該金属複合酸化膜は、従来の強誘電体メモリの問題点を解決可能な、優れた薄膜であることが知られている。

【0004】しかしながら、CVD法に適した各金属源化合物は、これまでに提案されたものが必ずしも十分な特性を有しているとは言えなかった。例えば、従来のビスマス源として用いられていた化合物は比較耐熱性が高く、分解温度が高いため成長速度が低く、高融点であるためにCVD装置への供給性や揮発性が他の金属源と比べて劣っていた。該化合物と揮発性、分解性の優れた他の金属源とを用いて金属複合酸化膜の成膜を行った場合には、両者の分解温度の違いから、薄膜形成プロセスにおけるビスマス/他の金属比の制御が困難であった。

【0005】さらに、トリフェニルビスマスやトリ（o

\*成膜するに際し、原料の一つとして下記【化1】の一般式（I）で表されるビスマス化合物を用いてなることを特徴とするビスマス含有複合金属酸化膜。

【化1】

ートリル）ビスマスなどのビスマス源では、成膜時に必要な酸素原子を分子内に持たないため、これらのビスマス源を用いる場合には、酸素含有ガスなどの酸素源を共存させる必要があった。しかしながら、酸素含有ガスを共存させた場合には他の材料の分解析出に悪影響を及ぼす欠点があった。また、特開平9-67197号公報などに提案されているビスマスのアルコキシド化合物のように、分子内に酸素原子を持った構造のビスマス化合物では、上記酸素源の問題は解決されている。しかしながら、これらの化合物は高融点の固体であるため、CVD装置による成膜の際、該化合物をアルゴンガスなどのキャリアにより昇華同伴させて成膜室へ送る必要があるが、固体を昇華同伴させて使用する場合は、表面積の変化などにより試料の供給量に変化するために、厳密な供給量の制御が困難であった。

【0006】従って、本発明の目的は、比較的融点が高く、室温で液体またはわずかな加温で液化し、取り扱いが容易で成膜室への供給性に優れ、また昇華ではなく蒸発によって気化が可能で気化速度を一定に保つことができ、成膜室への原料の供給量の制御が容易であり、さらに、熱安定性や分解温度がCVD原料に好適なビスマス化合物を用いてなるビスマス含有複合金属酸化膜を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、検討を重ねた結果、ビスマス源の原料としてエーテル基含有アルコキシド化合物としたビスマス化合物を用いてなるビスマス含有複合金属酸化膜が、上記目的を達成し得ることを知見した。

【0008】本発明は、上記知見に基づきなされたもので、化学気相成長法により、 $ABi_2B_2O_9$ （式中、AはSrまたはBaを表し、BはTaまたはNbを表す）で表されるビスマス含有金属複合酸化膜を成膜するに際し、原料の一つとして下記【化2】（前記【化1】と同じ）の一般式（I）で表されるビスマス化合物を用いてなることを特徴とするビスマス含有複合金属酸化膜を提供するものである。

【0009】

【化2】

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-53422

(P2000-53422A)

(43)公開日 平成12年2月22日(2000.2.22)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	FI	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 1 G 35/00		C 0 1 G 35/00	B
33/00		33/00	A
C 2 3 C 16/40		C 2 3 C 16/40	
H 0 1 G 4/12	3 1 0	H 0 1 G 4/12	3 1 0
// C 0 7 F 9/94		C 0 7 F 9/94	

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平10-223246	(71)出願人	000000387 旭電化工業株式会社 東京都荒川区東尾久7丁目2番35号
(22)出願日	平成10年8月6日(1998.8.6)	(72)発明者	山田 直樹 東京都荒川区東尾久8丁目4番1号 旭電 化工業株式会社内
		(72)発明者	増子 哲史 東京都荒川区東尾久8丁目4番1号 旭電 化工業株式会社内
		(72)発明者	小野沢 和久 東京都荒川区東尾久8丁目4番1号 旭電 化工業株式会社内
		(74)代理人	100076532 弁理士 羽鳥 修

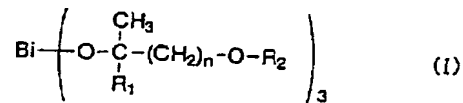
(54)【発明の名称】 ビスマス含有複合金属酸化膜

(57)【要約】

【課題】 比較的融点が低く、室温で液体またはわずかな加温で液化し、取り扱いが容易で成膜室への供給性に優れ、また昇華ではなく蒸発によって気化が可能で気化速度を一定に保つことができ、成膜室への原料の供給量の制御が容易であり、さらに、熱安定性や分解温度がCVD原料に好適なビスマス化合物を用いてなるビスマス含有複合金属酸化膜を提供すること。

【解決手段】 本発明のビスマス含有複合金属酸化膜は、化学気相成長法により、 $ABi_2B_2O_9$  (式中、AはSrまたはBaを表し、BはTaまたはNbを表す) で表されるビスマス含有金属複合酸化膜を成膜するに際し、原料の一つとして下記【化1】の一般式(I)で表されるビスマス化合物を用いてなるものである。

【化1】



(式中、 $R_1$ は水素原子または炭素原子数1～3のアルキル基を表し、 $R_2$ は炭素原子数1～3のアルキル基を表し、 $n$ は1～3の整数を表す。)